

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/015484

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月21日

REC'D. 09 DEC 2004

WIPO

PCT

出願番号
Application Number: 特願2003-360199
[ST. 10/C]: [JP2003-360199]

出願人
Applicant(s): 関西ペイント株式会社

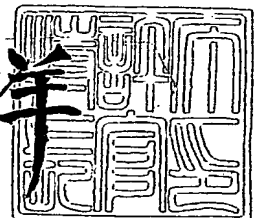
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



出証番号 出証特2004-3106794



【書類名】	特許願
【整理番号】	11217
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B05D
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社 内
【氏名】	藤枝 宗
【特許出願人】	
【識別番号】	000001409
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社
【代表者】	世羅 勝也
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	000550
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

被塗面上に、光輝性顔料を含有する水性メタリックベース塗料（A）を 3 ステージ以上で塗装し、次いでクリアー塗料（B）を塗装する方法であって、該水性メタリックベース塗料（A）による第 2 ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が 0.3 ～ 5 μm の範囲内となるように塗装することを特徴とする塗装方法。

【請求項 2】

水性メタリックベース塗料（A）による第 1 ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が 0.3 ～ 5 μm の範囲内である請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 3】

水性メタリックベース塗料（A）による第 1 ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が 4 ～ 10 μm の範囲内である請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 4】

水性メタリックベース塗料（A）の塗装 1 分後における塗着塗料の固形分濃度が 40 重量 % 以上である請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 5】

被塗面が、中塗り塗膜面である請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 6】

被塗面が、カラーベース塗膜面である請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 7】

クリアー塗料（B）による塗膜上に、さらにクリアー塗料（C）を塗装する請求項 1 記載の塗装方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載の塗装方法によって得られる塗装物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗装方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、緻密な粒子感及び高フリップフロップ性を有するメタリック塗色を有する複層塗膜を形成でき、自動車外板などの上塗り塗装として好適な塗装方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタリック塗膜は、この塗膜中に含有させたアルミニウム粉末や雲母粉末などの光輝性顔料に外部からの入射光が反射してキラキラと輝き、該塗膜の各種色調と相俟って変化に富んだ独特の美粧性外観を有しており、特に自動車、オートバイ等の金属製物品に多く施されている。このメタリック塗膜の形成には、通常、メタルムラを少なくするために、該塗膜を2ステージで形成する方法が採用されている（例えば特許文献1、2参照）。この2ステージ塗装とは、本来1回で形成する塗膜を、間にセッティング時間を設け2段階（ステージ）で塗膜を形成する方法である。

【0003】

【特許文献1】特開昭63-143975号公報

【0004】

【特許文献2】特開2002-273333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら従来の2ステージ塗装方法では、回転ベル型の霧化塗装機を用いて塗装することが多く、特に薄片状のアルミニウム粉末を含む水性メタリックベース塗料の場合には該アルミニウム顔料の配向が不十分となりやすく、要望される超緻密な粒子感、さらに高フリップフロップ性を有するメタリック塗色が得られないという問題があった。

【0006】

本発明の目的は、緻密な粒子感及び高フリップフロップ性を有するメタリック塗色を有する複層塗膜を形成できる塗装方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

1. 被塗面上に、光輝性顔料を含有する水性メタリックベース塗料（A）を3ステージ以上で塗装し、次いでクリアー塗料（B）を塗装する方法であって、該水性メタリックベース塗料（A）による第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が0.3～5 μ mの範囲内となるように塗装することを特徴とする塗装方法、
 2. 水性メタリックベース塗料（A）による第1ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が0.3～5 μ mの範囲内である1項記載の塗装方法、
 3. 水性メタリックベース塗料（A）による第1ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が4～10 μ mの範囲内である1項記載の塗装方法、
 4. 水性メタリックベース塗料（A）の塗装1分後における塗着塗料の固形分濃度が40重量%以上である1項記載の塗装方法、
 5. 被塗面が、中塗り塗膜面である1項記載の塗装方法、
 6. 被塗面が、カラーベース塗膜面である1項記載の塗装方法、
 7. クリアー塗料（B）による塗膜上に、さらにクリアー塗料（C）を塗装する1項記載の塗装方法、
 8. 1ないし7のいずれか1項記載の塗装方法によって得られる塗装物品、
- に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の塗装方法によれば、従来方法に比べて緻密な粒子感及び高フリップフロップ性を有するメタリック塗色を有する複層塗膜を形成できる。本発明の塗装方法は、自動車外板などの上塗り塗装として非常に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明方法に用いられる水性メタリックベース塗料(A)は、光輝性顔料を必須とし、必要に応じて着色顔料及び／又は染料を含有するものであり、通常、水を主たる溶媒とし、水溶性もしくは水分散性熱硬化型樹脂を含有するものである。

【0010】

光輝性顔料としては、例えばアルミニウムフレーク、金属酸化物被覆アルミナフレーク、金属酸化物被覆シリカフレーク、グラファイト顔料、金属酸化物被覆マイカ、チタンフレーク、ステンレスフレーク、板状酸化鉄顔料、金属めっきガラスフレーク、金属酸化物被覆ガラスフレーク、ホログラム顔料などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上併用して用いることができる。

【0011】

上記光輝性顔料の配合量は、塗料(A)中の樹脂固形分100重量部に対して1～50重量部、好ましくは5～30重量部の範囲内が適当である。

【0012】

着色顔料としては、例えば二酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛華、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上併用して用いることができる。

【0013】

染料としては、例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、フタロシアニン染料などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上併用して用いることができる。

【0014】

上記着色顔料及び染料の配合量は、塗料(A)中の樹脂固形分100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲内が適当である。

【0015】

水溶性もしくは水分散性熱硬化型樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、これら樹脂のグラフト体、さらにはブロックイソシアネート基含有ポリエステル樹脂等の自己架橋型樹脂などが挙げられ、特に水酸基価20～200mg KOH/gを有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂が好適である。

【0016】

上記アクリル樹脂としては、カルボキシル基含有不飽和単量体等の親水性基含有不飽和単量体、水酸基含有不飽和単量体、及びその他の不飽和単量体からなる混合物を共重合してなる、数平均分子量3,000～100,000、好ましくは5,000～50,000のアクリル共重合体が挙げられる。尚、本明細書において、数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

【0017】

カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びこのうちのジカルボン酸のハーフモノアルキルエステル化物などが挙げられ、水酸基含有不飽和単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアシルエステルなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0018】

その他の不飽和単量体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)

アクリレート、*n*-、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-、*i*-、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0019】

上記単量体混合物の共重合は、公知の方法が特に制限なく採用され、例えば乳化重合、溶液重合など、いずれの方法で行なわれてもよい。

【0020】

上記アクリル共重合体は、特に乳化重合によって得られるアクリルエマルションである場合には、水及び乳化剤の存在下に単量体混合物を用いて多段階で乳化重合して得られる多層構造粒子状のエマルションであってもよい。

【0021】

上記アクリル共重合体のカルボキシル基は、必要に応じて塩基性物質を用いて中和される。塩基性物質としては、水溶性であることが好ましく、例えばアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノールなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0022】

ポリエステル樹脂は、多価アルコール及び多塩基酸、さらに必要に応じて一塩基酸、油成分（この脂肪酸も含む）などを用いてエステル反応させることによって調製されるオイルフリーもしくは油変性のポリエステル樹脂を中和することによって得られる。このポリエステル樹脂の数平均分子量は約500～50000、好ましくは3000～30000の範囲内が適当である。

【0023】

多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノール化合物のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。また一塩基酸としては、例えば安息香酸や*t*-ブチル安息香酸などが挙げられ、油成分としては、例えばヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、大豆油、あまに油、トール油、ヤシ油及びこれらの脂肪酸などが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0024】

ポリエステル樹脂において、カルボキシル基を導入するには、例えば1分子中に3個以上のカルボキシル基を有するトリメリット酸やピロメリット酸などの多塩基酸を併用したり、ジカルボン酸をハーフエステル付加することによって行なうことができ、水酸基の導入の場合には、例えば1分子中に3個以上の水酸基を有するグリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールを併用することによって容易に行なうことができる。

【0025】

上記ポリエステル樹脂のカルボキシル基の中和は前述の塩基性物質を用いて行なうことができ、通常、架橋剤などとの混合前に行なうことが望ましい。

【0026】

ポリウレタン樹脂は、分子内に活性水素基を含まない親水性有機溶剤の存在下、又は不存在下で、脂肪族及び／又は脂環式ジイソシアネート、数平均分子量が500～5000のポリエーテルジオール及び／又はポリエステルジオール、低分子量ポリヒドロキシル化合物、及びジメチロールアルカン酸を、 NCO/OH 当量比が1.1～1.9の範囲内の比率で1段法、又は多段法により重合させてウレタンプレポリマーを合成し、次いで該ウレタンプレポリマーを第3級アミンで中和した後、又は中和しながら水と混合することにより、鎖伸長を行うと同時に水中に乳化分散させた後、必要により上記有機溶剤を留去することにより得られる水性分散体である。

【0027】

上記脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物（カーボンイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変性物など）などが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0028】

数平均分子量が500～5000、好ましくは1000～3000のポリエーテルジオール及びポリエステルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコールなど；ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート；ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール；ポリカーボネートジオールなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0029】

上記低分子量ポリヒドロキシル化合物としては、数平均分子量が500未満であって、例えばグリコール等の2価アルコール、及びそのアルキレンオキシド低モル付加物；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、及びそのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。該低分子量ポリヒドロキシル化合物の使用量は、ポリエーテルジオール又はポリエステルジオールに対し、通常0.1～20重量%が好ましく0.5～10重量%である。

【0030】

上記ジメチロールアルカン酸としては、例えばジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。該ジメチロールアルカン酸の使用量は、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）としてウレタンプレポリマー中に0.5～5重量%、好ましくは1～3重量%になる量である。

【0031】

上記ウレタンプレポリマーの中和に用いられる3級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン；N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン；N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミンなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

【0032】

上記水溶性もしくは水分散性熱硬化型樹脂には架橋剤を配合してもよく、架橋剤として

は、例えばブロックポリイソシアネートやアミノ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂などが好適に使用できる。これらは、水溶性、疎水性のいずれでも差し支えない。

【0033】

上記水溶性もしくは水分散性熱硬化型樹脂と架橋剤との使用割合は、固形分重量で、前者が50～90重量%、好ましくは60～80重量%、後者が50～10重量%、好ましくは40～20重量%の範囲内が適当である。

【0034】

水性メタリックベース塗料(A)には、さらに必要に応じて有機溶剤、硬化触媒、塗面調製剤、顔料分散剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、消泡剤などの塗料用添加剤を配合してもよい。

【0035】

上記塗料(A)に使用される有機溶剤としては、従来公知のものが使用でき、例えばエステル系、ケトン系、エーテル系、アルコール系などの溶剤が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらのうち、特に20℃において水100重量部に対し50重量部以上溶解するような親水性溶剤を用いることが好ましい。

【0036】

本発明方法に使用されるクリアー塗料(B)は、基体樹脂、架橋剤などの樹脂成分、及び有機溶剤や水などを含有し、さらに必要に応じて着色顔料、光輝性顔料、染料、紫外線吸収剤、光安定剤などを配合してなる有機溶剤系或いは水系の熱硬化性塗料であり、このクリアー塗膜を透して下層塗膜のメタリック感を視認できる程度の透明性を有するものである。

【0037】

基体樹脂としては、例えば水酸基、カルボキシ基、シラノール基、エポキシ基などの少なくとも1種の架橋性官能基を含有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などが挙げられ、特に架橋性官能基含有アクリル樹脂が好適である。架橋剤としては、これらの官能基と反応しうるメラミン樹脂、尿素樹脂、(ブロック)ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシ基含有化合物、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物などが挙げられる。基体樹脂と架橋剤との使用割合は、固形分重量で、前者が50～90重量%、好ましくは65～80重量%、後者が50～10重量%、好ましくは45～20重量%の範囲内が適当である。

【0038】

クリアー塗料(B)には、さらに必要に応じて硬化触媒、塗面調製剤、レオロジーコントロール剤、酸化防止剤、消泡剤、ワックスなどの塗料用添加剤を配合してもよい。

【0039】

本発明の塗装方法は、被塗面上に、前述の水性メタリックベース塗料(A)を3ステージ以上、好ましくは4ステージ以上で塗装し、次いで上記クリアー塗料(B)を塗装するものである。

【0040】

上記被塗物としては、例えば、自動車外板やバンパーなどに用いられる金属製またはプラスチック製の素材が挙げられ、該素材は、必要に応じて、カチオン電着塗料などの下塗塗料、中塗塗料などを順次塗装し硬化させたものであっても良いし、さらにカラーベース塗料を塗装し必要に応じて硬化させたものであっても良い。本発明では被塗物面が、中塗り塗膜面、或いはカラーベース塗膜面であることが望ましい。

【0041】

水性メタリックベース塗料(A)の塗装は、回転式静電塗装、エアスプレー(二流体ノズル)、エアレススプレーなどによって行なうことができる。その際、各ステージ塗装毎に約1～3分間のフラッシュオフ時間を取ったり、各ステージ毎に、好ましくは2ステージ毎に約50～80℃で約1～10分間のプレヒートを適宜行なっても良い。

【0042】

本発明方法では、水性メタリックベース塗料(A)による第2ステージ以降の各ステー

ジにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内となるように塗装する。該塗装膜厚が、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下では、下層塗膜の隠蔽が必要な場合に不十分となりやすく、一方 $5 \mu\text{m}$ を超えると光輝性顔料の配向が十分揃わず目的とする質感が得られず、さらに水分の蒸発も不十分となるので好ましくない。

【0043】

さらに本発明では、水性メタリックベース塗料（A）による第1ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲内であっても良いし、或いは水性メタリックベース塗料（A）による第1ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。

【0044】

水性メタリックベース塗料（A）の塗装1分後（各ステージ塗装毎）における塗着塗料の固形分濃度は、40重量%以上、好ましくは50～80重量%であることが、光輝性顔料の配向の点から望ましい。塗着塗料の固形分濃度は、例えば、一定面積例えば、 $8 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ の面積を露出しその周囲を適当な治具（中をくりぬき周辺部のみ残した板状磁石が便利である。）で覆ったアルミ箔を同時に塗装し、1分後に回収しただちにアルミ箔を畳み込むことによりそれ以後の水分の蒸発を起こらないようにして速やかに重量を測定し、その後アルミ箔を開いて複層塗膜の焼き付け条件と同じ条件で乾燥し重量を測定し、これらの重量及びアルミ箔自体の重量から計算することにより得られる。アルミ箔自身の重量はあらかじめ測定しておく。

【0045】

クリアー塗料（B）の塗装は、回転式静電塗装、エアスプレー（二流体ノズル）、エアレススプレーなどを用いて行なうことができる。

【0046】

本発明方法では、通常、水性メタリックベース塗料（A）を3ステージ以上で塗装し、得られる未硬化塗膜上に、クリアー塗料（B）を塗装し、メタリック塗膜とクリアー塗膜を同時に硬化させることが仕上りの点から適当である。また、水性メタリックベース塗料（A）を3ステージ以上で塗装し、得られる未硬化塗膜上に、クリアー塗料（B）を塗装し、さらに未硬化の状態でクリアー塗料（C）を塗装してこれら塗膜を同時に硬化させる、或いは上記クリアー塗料（B）の塗装後にメタリック塗膜とクリアー塗膜を同時に硬化させた後、クリアー塗料（C）を塗装し、これを硬化させることができる。塗膜の硬化には、通常、 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度の温度で10～60分程度の時間加熱することが望ましい。

【0047】

クリアー塗料（C）は、基体樹脂、架橋剤などの樹脂成分、及び有機溶剤や水などを含有し、さらに必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤などを配合してなる有機溶剤系或いは水系の熱硬化性塗料であり、この塗料から形成されるクリアー塗膜を透して下層塗膜のメタリック感を視認できる程度の透明性を有するものである。該クリアー塗料（C）は、前述のクリアー塗料（B）の説明で例示した構成成分から適宜選択して配合組成を構成することができる。

【0048】

本発明方法では、水性メタリックベース塗料（A）による塗膜の膜厚（乾燥膜厚）は、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 15 \mu\text{m}$ が適当であり、クリアー塗料（B）による塗膜の膜厚（乾燥膜厚）は、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $25 \sim 40 \mu\text{m}$ 、クリアー塗料（C）による塗膜の膜厚（乾燥膜厚）は、 $15 \sim 55 \mu\text{m}$ 、好ましくは $25 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内が適当である。

【実施例】

【0049】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、「部」及び「%」は、別記しない限り「重量部」及び「重量%」を示す。

【0050】

アクリルエマルションの作成

作成例 1

反応容器内に、脱イオン水 140 部、30%「Newcol 707 SF」（界面活性剤、日本乳化剤（株）製）2.5 部及び下記の単量体混合物（1）1 部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム 3 部を加えた。次いで、80℃に温度を上昇せしめた後、下記の単量体混合物（1）79 部を、30%「Newcol 707 SF」2.5 部、3%過硫酸アンモニウム 4 部及び脱イオン水 42 部からなる単量体乳化物を 4 時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加えた。添加終了後 1 時間熟成を行なった。

【0051】

更に、80℃で下記の単量体混合物（2）を 20.5 部と 3%過硫酸アンモニウム水溶液 4 部を同時に 1.5 時間かけて反応容器に並列滴下する。添加終了後 1 時間熟成し、脱イオン水 30 部で希釈し、30℃で 200 メッシュのナイロクロスで濾過した。この濾過液に、更に脱イオン水を加えジメチルアミノエタノールアミンで pH 7.5 に調整し、平均粒子径 0.1 μm 、固形分 20% のアクリルエマルションを得た。

【0052】

単量体混合物（1）：メタクリル酸メチル 55 部、スチレン 8 部、アクリル酸 n-ブチル 9 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 5 部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート 2 部、メタクリル酸 1 部。

【0053】

単量体混合物（2）：メタクリル酸メチル 5 部、アクリル酸 n-ブチル 7 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 5 部、メタクリル酸 3 部、30%「Newcol 707 SF」0.5 部。

【0054】

ウレタンエマルションの作成

作成例 2

数平均分子量 2000 のポリブチレンアジペート 115.5 部、数平均分子量 2000 のポリカプロラクトンジオール 115.5 部、ジメチロールプロピオン酸 23.2 部、1,4-ブタンジオール 6.5 部及び 1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン（IPDI）120.1 部を重合器に仕込み、攪拌下に窒素ガス雰囲気中で 85℃、7 時間反応せしめて NCO 含有量 4.0% の末端 NCO プレポリマーを得た。

【0055】

次にプレポリマーを 50℃まで冷却し、アセトン 165 部を加え均一に溶解した後、攪拌下にトリエチルアミン 15.7 部を加え、50℃以下に保ちながらイオン交換水 600 部を加え、得られた水分散体を 50℃で 2 時間保持し水伸長反応を完結させた後、減圧下 70℃以下でアセトンを留去し、固形分 42% のウレタンエマルションを得た。

【0056】

架橋剤の作成

作成例 3

疎水性メラミン樹脂として、「ユーバン 28 SE」（三井化学（株）製、不揮発分 60%）41.7 部を攪拌容器内に採り、アクリル樹脂水溶液（注 1）を 20 部加え、回転数 1000~1500 回転のデイスパーで攪拌しながら脱イオン水 80 部を徐々に加えた後、更に 30 分間攪拌を続けて、水分散化された固形分約 20%、平均粒子径 0.11 μm の架橋剤溶液を得た。

【0057】

（注 1）反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル 60 部及びイソブチルアルコール 15 部を加え窒素気流中で 115℃に加熱した。115℃に達したらアクリル酸 n-ブチル 26 部、メタクリル酸メチル 47 部、スチレン 10 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 10 部、アクリル酸 6 部及びアゾイソブチロニトリル 1 部の混合物を 3 時間か

けて加えた。添加終了後 115℃で 30 分間熟成し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1 部とエチレングリコールモノブチルエーテル 115 部の混合物を 1 時間にわたって加え、30 分間熟成後 50℃で 200 メツシユナイロンクロスで濾過した。得られた反応生成物の酸価は 48、粘度は Z₄ (ガードナー泡粘度計)、不揮発分 55%であった。このものをジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって 50% アクリル樹脂水溶液を得た。

【0058】

水性メタリックベース塗料 (A) の製造

製造例 1

上記作成例 1 で得た固形分 20% のアクリルエマルジョン 325 部と、作成例 2 で得た固形分 42% のウレタンエマルジョン 35.7 部、作成例 3 で得た固形分 20% の架橋剤溶液 100 部を混合し、さらに「アルペースト MH-6601」(旭化成工業社製、アルミペースト、固形分 65%) 26 部を加えて混合し、脱イオン水で固形分 25% に調整して水性メタリックベース塗料 (A-1) を得た。

【0059】

製造例 2

製造例 1 において、アルミペースト量を 23 部とし、さらにカーボンブラック 1 部及びペリレンレッド (赤色顔料) 2 部を配合する以外は製造例 1 と同様にして水性メタリックベース塗料 (A-2) を得た。

【0060】

製造例 3

製造例 1 において、アルミペーストとして、「アルペースト SAP 414P」(昭和アルミパウダー社製、アルミペースト、固形分 65%) を同量配合する以外は製造例 1 と同様にして水性メタリックベース塗料 (A-3) を得た。

【0061】

製造例 4

製造例 3 において、アルミペースト量を 23 部とし、さらにカーボンブラック 1 部及びペリレンレッド 2 部を配合する以外は製造例 1 と同様にして水性メタリックベース塗料 (A-4) を得た。

【0062】

クリヤー塗料 (B) の製造

カルボキシル基含有アクリル樹脂 (注 2) 50 部、エポキシ基含有アクリル樹脂 (注 3) 50 部、「チヌビン 900」(チバガイギ社製、紫外線吸収剤) 1 部、テトラブチルアンモニウムブロマイド 1 部及び「BYK-300」(ビッケミー社製、表面調整剤) 0.1 部からなる混合物を、「スワゾール #1000」(コスモ石油社製、芳香族炭化水素系溶剤) で粘度 20 秒 (フォードカップ #4、20℃) に調整してクリヤー塗料 (B-1) を得た。

【0063】

(注 2) カルボキシル基含有アクリル樹脂: アクリル酸 20 部、スチレン 20 部、アクリル酸 n-ブチル 40 部、アクリル酸 4-ヒドロキシ n-ブチル 20 部からなる単量体混合物の共重合体。数平均分子量 3500、酸価 86、水酸基価 78。

【0064】

(注 3) エポキシ基含有アクリル樹脂: グリシジルメタクリレート 30 部、アクリル酸 4-ヒドロキシ n-ブチル 20 部、アクリル酸 n-ブチル 40 部、スチレン 20 部からなる単量体混合物の共重合体。数平均分子量 3000、エポキシ基含有量 2.1 ミリモル/g、水酸基価 78。

【0065】

塗装

実施例 1

脱脂及びりん酸亜鉛処理した鋼板にカチオン電着塗料及びポリエステル樹脂系中塗り塗



料を順次塗装し、加熱硬化せしめてなる被塗物に、前記にて製造した水性メタリックベース塗料 (A-1) をメタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.7 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、各ステージの膜厚が約 $3 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 4 ステージ合計 $12 \mu\text{m}$ となるように塗装した。各ステージ間のフラッシュタイムは 1 分間とした。

【0066】

上記塗装後、3 分放置し、80℃で 10 分間プレヒートを行ない、クリヤー塗料 (B-1) をミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.5 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、塗装膜厚が $30 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) となるように塗装し、7 分間放置後 140℃で 30 分間加熱硬化して塗装板を得た。

【0067】

実施例 2

実施例 1 において、水性メタリックベース塗料 (A-1) の代わりに水性メタリックベース塗料 (A-2) を用いる以外は実施例 1 と同様にして塗装板を作成した。

【0068】

実施例 3

脱脂及びりん酸亜鉛処理した鋼板にカチオン電着塗料及びポリエステル樹脂系中塗り塗料を順次塗装し、加熱硬化せしめてなる被塗物に、前記にて製造した水性メタリックベース塗料 (A-3) をメタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.7 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、各ステージの膜厚が約 $3.5 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 4 ステージ合計 $14 \mu\text{m}$ となるように塗装した。各ステージ間のフラッシュタイムは 1 分間とした。

【0069】

上記塗装後、3 分放置し、80℃で 10 分間プレヒートを行ない、クリヤー塗料 (B-1) をミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.5 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、塗装膜厚が $30 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) となるように塗装し、7 分間放置後 140℃で 30 分間加熱硬化して塗装板を得た。

【0070】

実施例 4

実施例 3 において、水性メタリックベース塗料 (A-3) の代わりに水性メタリックベース塗料 (A-4) を用いる以外は実施例 3 と同様にして塗装板を作成した。

【0071】

比較例 1

実施例 1 において、水性メタリックベース塗料 (A-1) を各ステージの膜厚が約 $6 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 2 ステージ合計 $12 \mu\text{m}$ となるように塗装する以外は実施例 1 と同様にして塗装板を作成した。

【0072】

比較例 2

実施例 1 において、水性メタリックベース塗料 (A-1) を各ステージの膜厚が約 $6 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 3 ステージ合計 $18 \mu\text{m}$ となるように塗装する以外は実施例 1 と同様にして塗装板を作成した。

【0073】

比較例 3

実施例 3 において、水性メタリックベース塗料 (A-3) を各ステージの膜厚が約 $7 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 2 ステージ合計 $14 \mu\text{m}$ となるように塗装する以外は実施例 3 と同様にして塗装板を作成した。

【0074】

実施例 5

脱脂及びりん酸亜鉛処理した銅板にカチオン電着塗料及びポリエステル樹脂系中塗り塗料を順次塗装し、加熱硬化せしめてなる被塗物に、前記にて製造した水性メタリックベース塗料 (A-1) をメタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.7 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、第 1 ステージの膜厚が約 $6 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として)、第 2 ステージ以降各ステージの膜厚が約 $3 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 3 ステージ合計 $12 \mu\text{m}$ となるように塗装した。各ステージ間のフラッシュタイムは 1 分間とした。

【0075】

上記塗装後、3 分放置し、80℃で 10 分間プレヒートを行ない、クリアー塗料 (B-1) をミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.5 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、塗装膜厚が $30 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) となるように塗装し、7 分間放置後 140℃で 30 分間加熱硬化して塗装板を得た。

【0076】

実施例 6

実施例 5 において、水性メタリックベース塗料 (A-1) の代わりに水性メタリックベース塗料 (A-2) を用いる以外は実施例 5 と同様にして塗装板を作成した。

【0077】

実施例 7

脱脂及びりん酸亜鉛処理した銅板にカチオン電着塗料及びポリエステル樹脂系中塗り塗料を順次塗装し、加熱硬化せしめてなる被塗物に、前記にて製造した水性メタリックベース塗料 (A-3) をメタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.7 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、第 1 ステージの膜厚が約 $5 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として)、第 2 ステージ以降各ステージの膜厚が約 $2.5 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で全 4 ステージ合計 $12.5 \mu\text{m}$ となるように塗装した。各ステージ間のフラッシュタイムは 1 分間とした。

【0078】

上記塗装後、3 分放置し、80℃で 10 分間プレヒートを行ない、クリアー塗料 (B-1) をミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数 30000 rpm、シェーピング圧 1.5 kg/cm^2 、ガン距離 30 cm、ブース温度 20℃、ブース湿度 75% で、塗装膜厚が $30 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) となるように塗装し、7 分間放置後 140℃で 30 分間加熱硬化して塗装板を得た。

【0079】

実施例 8

実施例 7 において、水性メタリックベース塗料 (A-3) の代わりに水性メタリックベース塗料 (A-4) を用いる以外は実施例 7 と同様にして塗装板を作成した。

【0080】

比較例 4

実施例 7 において、水性メタリックベース塗料 (A-3) を第 1 ステージの膜厚が約 $9 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として)、第 2 ステージの膜厚が約 $3.5 \mu\text{m}$ (硬化塗膜として) で 2 ステージ合計 $12.5 \mu\text{m}$ となるように塗装する以外は実施例 7 と同様にして塗装板を作成した。

【0081】

性能評価試験

上記実施例及び比較例で得られた塗装板の緻密感及びフリップフロップ性を下記の通り評価した。結果を表 1 に示す。

【0082】

(*1) 緻密感: 各塗装板の塗膜面を目視で観察し、下記基準で評価した。目視は、塗色を正面から観察するハイライトの条件にて行なった。

【0083】

目視評価基準:

○: 塗膜面の粒子感が細かく緻密

×: 塗膜面の粒子感が大きく粗い。

【0084】

またマイクロ光輝感測定器（関西ペイント社製）を使用し、各塗装板の塗膜面のハイライトの粒子感測定値（HG値）を測定した。マイクロ光輝感測定器は、光源、CCDカメラ及び画像解析装置を備えており、例えば特開2001-221690号公報に開示のように、先端に集光レンズを取り付けた光ファイバー式のハログンライトを光源として測定面に対して垂線上に設置し、ミノルタ製「RD-175」にAFマクロ100mmF2.8レンズを取り付けたCCDカメラにて塗膜面の撮影を照射光が入射しない角度にて行ない、撮影した画像はコンピュータ上で原画像データが512×512画素のモノクロ256階調のデジタル画像データに切り出したうえで、画像解析ソフトにてデジタル処理を行った。HG値は、光照射された塗膜面をCCDカメラで撮影した2次元画像を2次元フーリエ変換してなる空間周波数スペクトルから低空間周波数成分のパワーを積分及び直流成分で正規化して得られる2次元パワースペクトル積分値を下記式（数1）から得て、この2次元パワースペクトル積分値（IPSL値）をもとに次記の一次式により計算したMGRの値として算出される。即ちIPSLの値が、0.32以上の場合は、 $MGR = [(IPSL \times 1000) - 285] / 2$ とし、IPSLの値が、 $0.15 < IPSL < 0.32$ の範囲内にある場合は、 $MGR = [IPSL \times (35 / 0.17) - (525 / 17)] / 2$ とし、IPSLの値が、0.15以下の場合は、 $MGR = 0$ とする。

【0085】

MGRの値は、光輝性顔料の粒子感のないものは0とし、最も光輝性顔料の粒子感のあるものはほぼ100とした値であって、「粒子感」の少ない緻密なものほど小さい数値を示す。

【0086】

【数1】

$$\text{2次元パワースペクトル積分値} = \frac{\int_0^L \int_0^{2\pi} P(\nu, \theta) d\nu d\theta}{P(0, 0)}$$

【0087】

（式中、 ν は空間周波数、 θ は角度、Pはパワースペクトル、0～Lは抽出した低空間周波数領域であり、Lは抽出した周波数の上限を意味する）

【0088】

（*2）フリップフロップ性：各塗装板の塗膜面を目視で観察し、下記基準で評価した。また米国X-Rite社製の多角度分光測色計「MA68」を使用し、各塗装板の塗膜面を測色し、入射角45度、受光角15度及び110度で測定した際の受光角15度の反射率と受光角110度の反射率との比（FF値）を算出した。この値が大きいほど、フリップフロップ性が強いことを意味する。

【0089】

目視評価基準:

○: 観察角度がハイライトとシェードで、明度変化が大きい

×: 観察角度がハイライトとシェードで、明度変化が小さい

【0090】

【表 1】

		実 施 例								比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
緻密感	HG値	45	42	43	45	46	43	49	47	57	60	63	61
	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
フリップフロップ性	FF値	1.8	1.8	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	1.9	1.3	1.2	1.4	1.5
	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△

【書類名】要約書

【要約】

【課題】緻密な粒子感及び高フリップフロップ性を有するメタリック塗色を有する複層塗膜を形成でき、自動車外板などの上塗り塗装として好適な塗装方法を提供する。

【解決手段】被塗面上に、光輝性顔料を含有する水性メタリックベース塗料（A）を3ステージ以上で塗装し、次いでクリアー塗料（B）を塗装する方法であって、該水性メタリックベース塗料（A）による第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚（乾燥膜厚）が0.3～5 μm の範囲内となるように塗装することを特徴とする塗装方法。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360199
受付番号	50301741993
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年10月22日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年10月21日
-------	-------------



特願 2003-360199

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月 9日

新規登録

住 所
氏 名

兵庫県尼崎市神崎町33番1号
関西ペイント株式会社